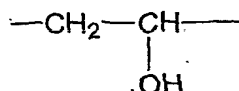


Beschreibung

Neue Polyvinylalkohole und neue Polyvinylalkohol-Copolymere

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyvinylalkohole, Polyvinylalkohol-Copolymere, Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkoholen und Polyvinylalkohol-Copolymeren, Verfahren zur Modifikation von Polyvinylalkoholen und Polyvinylalkohol-Copolymeren und Verwendung von Polyvinylalkoholen und Polyvinylalkohol-Copolymeren und Folgeprodukten von Polyvinylalkoholen und Polyvinylalkohol-Copolymeren.

Polyvinylalkohole werden technisch durch Verseifung von Polyvinylacetat hergestellt und haben die Gruppierung

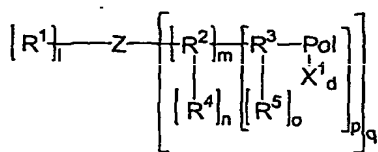


als Grundbausteine der Makromoleküle. Handelsübliche Polyvinylalkohole können unterschiedliche Hydrolysegrade, also noch Restgehalt an Acetylgruppen aufweisen. Diese Polymere können als Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymere aufgefaßt werden. Polyvinylalkohole werden hauptsächlich für folgende Anwendungsbereiche eingesetzt: Als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- und Treibstoff-beständigen Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- u. Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit. Polyvinylalkohol kann zu wasserlöslichen Fasern, sogenannten Vinal-Fasern versponnen oder zu Schwämmen verschäumt werden. Als reaktive Polymere, die über die sekundäre Hydroxy-Gruppen chemisch breit variiert (acetalisiert, verestert, verethert oder vernetzt) werden können, dienen Polyvinylalkohole als Rohstoffe für die Herstellung von z. B. Polyvinylacetalen (z. B. Polyvinylbutyrale) (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

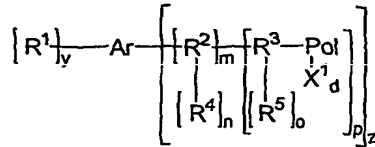
Bei handelsüblichen Polyvinylalkoholen handelt es sich um mehr oder weniger lineare Polymere, die durch freie radikalische Polymerisationen von Vinylacetat gefolgt von einer Verseifung der Esterbindung hergestellt werden. Polyvinylalkohole mit speziellen Geometrien, wie z.B. Polyvinylalkohol-Sternpolymere sind noch nicht beschrieben.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich durch Verseifung von Polyvinylestern und Polyvinylester-Copolymeren mit speziellen Geometrien, die in DE10238659 beschrieben sind, Polyvinylalkohole und Polyvinylalkohol-Copolymere erhalten werden können, die sich durch einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine bessere Verarbeitbarkeit auszeichnen.

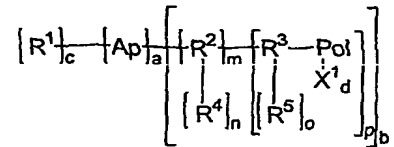
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polymere der Formeln I, II und III:



Formel I



Formel II



Formel III

worin

Pol für ein Polymer auf der Basis eines Polyvinylalkohols steht, besonders bevorzugt für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis von Polyvinylalkohol, ganz besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymer, Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymer, Polyvinylalkohol-Polyvinylchlorid-Copolymer und Polyvinylalkohol-Polyacrylsäuremethylester-Copolymer, und

Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und

X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und

R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und

R⁴ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und

m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- 5 p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und
- Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor
- 10 ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin,
- 15 Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert, insbesondere mit einer C₁ – C₂₀–kohlenstoffhaltigen Gruppe, sein können, ableiten, und
- y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- 20 z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.
- Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte
- 25 aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteroalkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihydropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie
- 30 beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und
- a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und
- c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,
- 35 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht,
- d gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁ – C₂₀–kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste C₁–C₂₀–Alkyl, besonders bevorzugt Methyl,

Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, $C_1 - C_{20}$ - Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, $C_1 - C_{20}$ - Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl, $C_6 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, $C_1 - C_{20}$ - Fluoralkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, $C_6 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1';3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, $C_6 - C_{20}$ -Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, $C_1 - C_{20}$ -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, $C_6 - C_{20}$ -Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy, $C_7 - C_{20}$ -Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl, $C_7 - C_{20}$ -Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, $C_7 - C_{20}$ -Aryloxyalkyl, besonders bevorzugt o-Methoxyphenyl, m-Phenoxymethyl, p-Phenoxymethyl, $C_{12} - C_{20}$ -Aryloxyaryl, besonders bevorzugt p-Phenoxyphephenyl, $C_5 - C_{20}$ -Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinoliny, Isochinoliny, Acridiny, Benzochinoliny oder Benzoisochinoliny, $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, $C_8 - C_{20}$ -Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, $C_8 - C_{20}$ -Arylalkinyl, besonders bevorzugt o-Ethinylphenyl, m-Ethinylphenyl oder p-Ethinylphenyl, $C_2 - C_{20}$ - heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Benzoyl, Oxybenzoyl, Benzoyloxy, Acetyl, Acetoxy oder Nitril verstanden, wobei eine oder mehrere $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer verbrückenden $C_1 - C_{20}$ - kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Cyclopentylen, Hexylen oder Cyclohexylen, $C_1 - C_{20}$ -Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl oder Cyclohexenyl, $C_1 - C_{20}$ -Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl, $C_1 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt o-Phenyl, m-Phenyl oder p-Phenyl, $C_1 - C_{20}$ - heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Oxycarbonyl, Carbonyloxy, Carbamoyl oder Amido verstanden.

Die Herstellung der Ausgangsmaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren ist in der noch nicht veröffentlichten Deutschen Patentanmeldung DE10238659 offenbart.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren umfassend folgende Schritte:

- A) Auflösen des gemäß DE10238659 hergestellten Polyvinylesters in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln,
- B) Zutropfen der Lösung aus A) zu einer Lösung einer Säure oder einer Lösung einer Base in einem oder mehreren wäßrigen oder einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n), gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- C) Reaktion des Gemisches aus B) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- D) Isolierung des Polymers durch Filtration oder Zentrifugieren des Gemisches aus C),
- E) Waschen des Polymers mit einem organischen Lösungsmittel, und
- F) Trocknung des Polymers.

Bei den in Schritt A) und E) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt B) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt M) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethoxid, Natriumethoxid, Natriumpropoxid, Natriumisopropoxid, Natriumbutoxid, Kaliummethoxid, Kaliumethoxid, Kaliumpropoxid, Kaliumisopropoxid, Kaliumbutoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylentetramin. Bei den in Schritt B) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es

sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie
5 Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, sowie um Wasser.

10 Über die Reaktionsdauer in Schritt C) läßt sich der Verseifungsgrad des Polymers einstellen, eine kürzere Reaktionsdauer führt zu einem geringeren Verseifungsgrad, während eine längere Reaktionsdauer zu einer vollständigen Verseifung führt.

15 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt A) in Methanol und/oder Aceton, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen oder wäßrigen Lösung einer anorganischen Base gemäß Schritt B), Reaktion des Gemisches aus B) bei erhöhter Temperatur gemäß Schritt C) für eine bestimmte Dauer, Filtration der Suspension gemäß Schritt D) und Waschen des Polymers mit Methanol und/oder Aceton gemäß Schritt E) und
20 Trocknung des Polymers gemäß Schritt F).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt A) in Methanol, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen Lösung von Natriumhydroxid (1 % NaOH in
25 Methanol) gemäß Schritt B), Reaktion des Gemisches aus B) bei 50°C gemäß Schritt C) für eine Stunde, Filtration der Suspension gemäß Schritt D) und Waschen des Polymers mit Methanol gemäß Schritt E) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt F).

30 Die Verseifung der Polyvinylester und Polyvinylester-Copolymere mit speziellen Geometrien, die gemäß DE10238659 hergestellt wurden, kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich gemäß EP 0 942 008 durchgeführt werden. Bei der Verseifung kann gegebenenfalls ein Additiv zugesetzt werden, das eine Gelbfärbung des Polyvinylalkohols oder Polyvinylalkohol-Copolymers verhindert,
35 Beispiele für solche Additive sind in US2,862,916, GB808,108 und US6,046,272 beschrieben.

Die so erhaltenen Polyvinylalkohole und Polyvinylalkohol-Copolymere zeichnen sich durch einen niedrigen Schmelzpunkt und eine verbesserte Verarbeitbarkeit aus.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Umsetzung der wie oben hergestellten Polyvinylalkohole oder Polyvinylalkohol-Copolymere zu Polyvinylacetalen oder Polyvinylacetal-Copolymeren umfassend folgende Schritte:

- 5
- G) Auflösen des Polymers aus Schritt F) in Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure,
 - H) Zutropfen der Lösung aus G) zu einem Keton oder einem Aldehyd, gegebenenfalls unter Rühren und Erhitzen,
 - 10 I) Reaktion des Gemisches aus H) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
 - J) gegebenenfalls Zugabe einer Säure und Reaktion des Gemisches für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
 - K) Isolierung des Polymers durch Filtration des Gemisches aus I) oder aus J) und Waschen des Polymers mit Wasser,
 - 15 L) gegebenenfalls Reinigung des Polymers durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu Wasser und Isolierung des Polymers, beispielsweise durch Filtration,
 - M) Trocknung des Polymers.
- 20

Bei den in Schritt G) und J) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, 25 Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure.

Bei den in Schritt H) eingesetzten Aldehyden und Ketonen handelt es sich vorzugsweise um Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, Decanal, Aceton, Diethylketon, 30 Methylethylketon oder Methyl-iso-butylketon.

Bei den in Schritt L) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere 35 Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie-Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

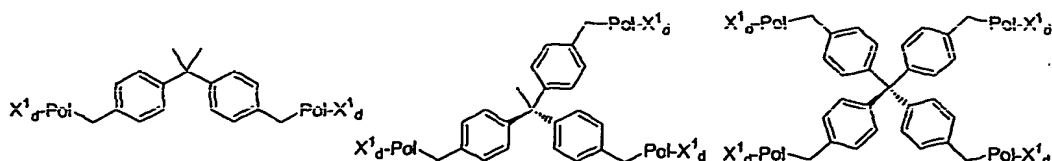
Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt G) in Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure, Zutropfen der Lösung aus G) zu einem Keton oder einem Aldehyd gemäß Schritt H), Reaktion des Gemisches aus H) bei erhöhter Temperatur gemäß Schritt I) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls Zugabe von einer Säure, Filtration der Suspension aus I) oder aus J) und Waschen des Polymers mit Wasser gemäß Schritt K), gegebenenfalls Reinigung des Polymers durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu einem wäßrigen Lösungsmittel gemäß Schritt L) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt M).

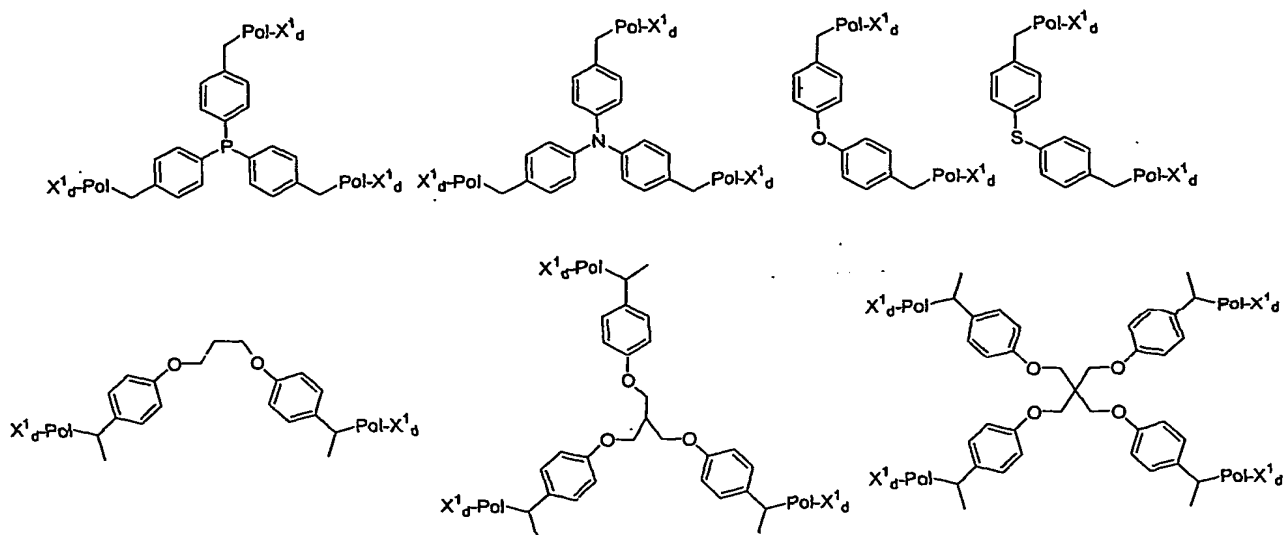
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt G) in 0.5 – 1%iger wäßriger Schwefelsäure, Zutropfen der Lösung aus G) zu Butyraldehyd gemäß Schritt H), Reaktion des Gemisches aus H) bei 50 - 55°C gemäß Schritt I) für zwei Minuten, Zugabe von 2 % konzentrierter Schwefelsäure und Rühren des Gemisches bei 50 – 55°C für eine Stunde gemäß Schritt J), Filtration der Suspension aus J) und Waschen des Polymers mit Wasser gemäß Schritt K), Reinigung des Polymers durch Auflösen in Methanol und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu Wasser gemäß Schritt L) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt M).

Die Umsetzung der Polyvinylalkohole und Polyvinylalkohol-Copolymere mit speziellen Geometrien, die wie unter Schritt A) – F) beschrieben hergestellt wurden, zu Polyvinylacetalen oder Polyvinylacetal-Copolymeren mit speziellen Geometrien kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich, und gegebenenfalls in Anwesenheit von Additiven durchgeführt werden.

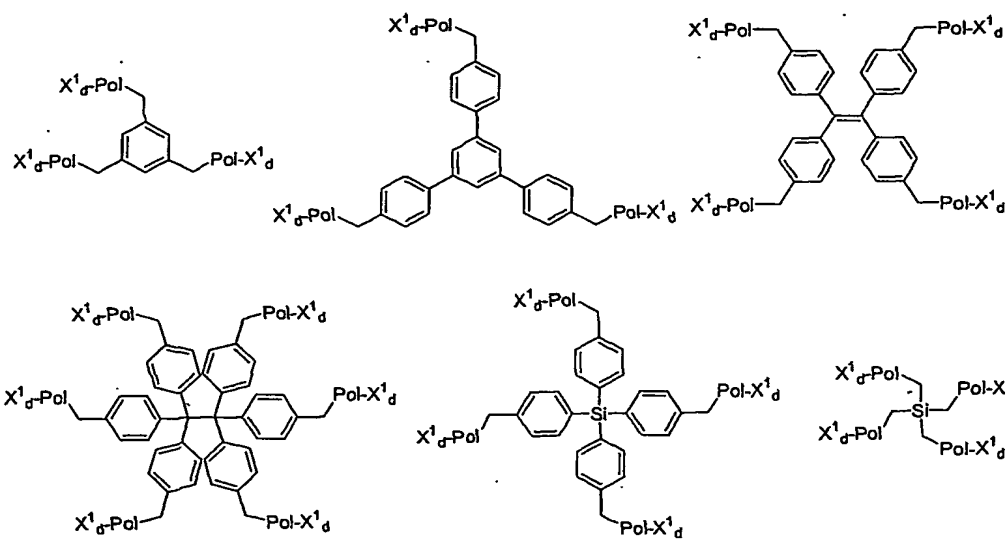
Weiterer Gegenstand der Erfindung ist chemische Modifikation der erfindungsgemäßen Polyvinylalkohole und Polyvinylalkohol-Copolymere zu Polyvinylestern und Polyvinylester-Copolymeren, zu Polyvinylethern und Polyvinylether-Copolymeren, und zu vernetzten Polyvinylalkoholen und Polyvinylalkohol-Copolymeren.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Polymere der Formeln I, II und III sind:

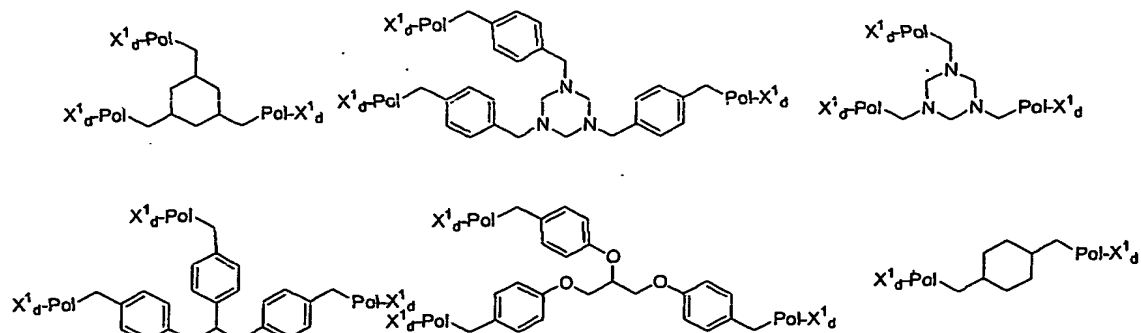




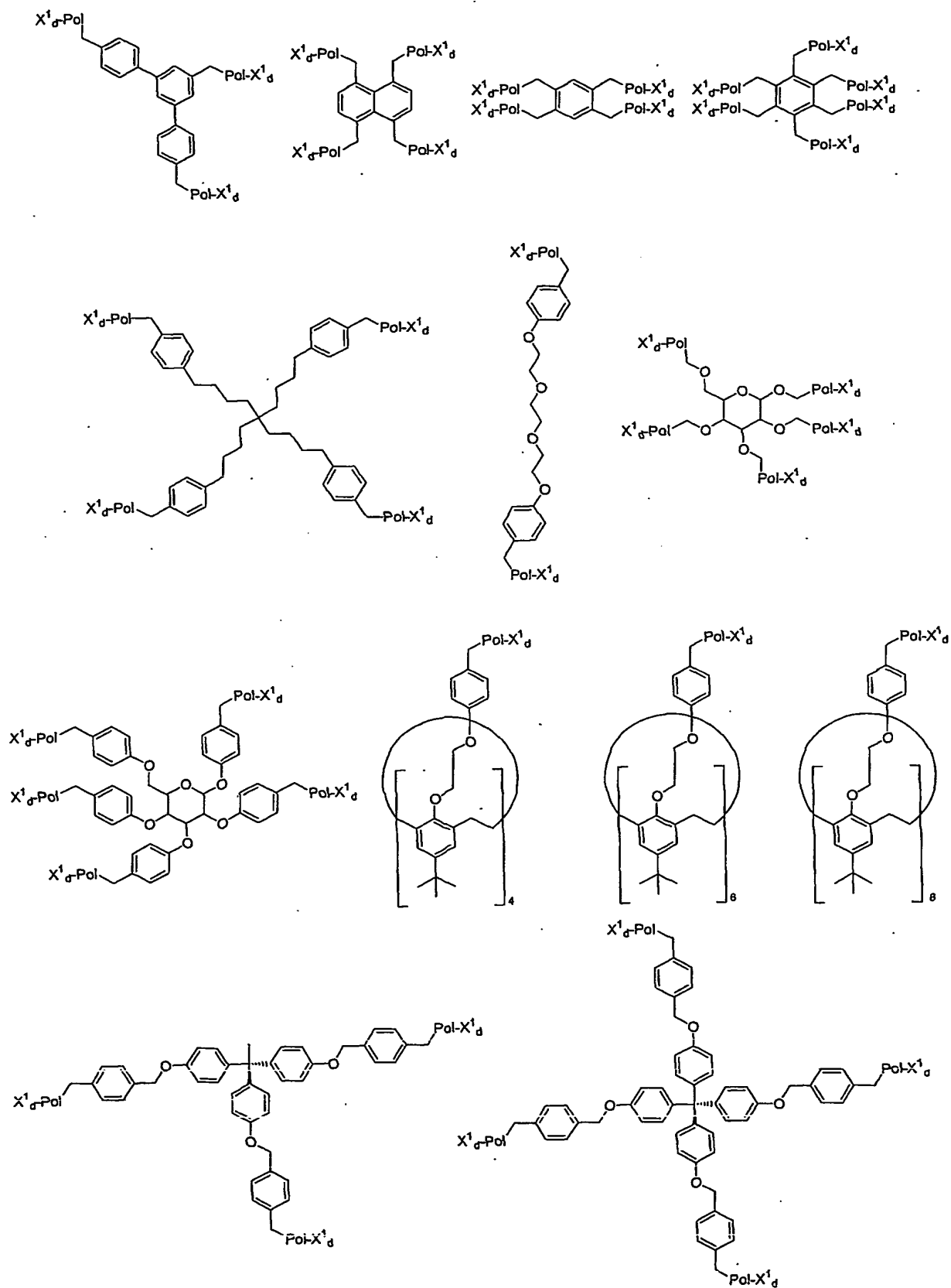
5



10



15



worin

Pol die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und

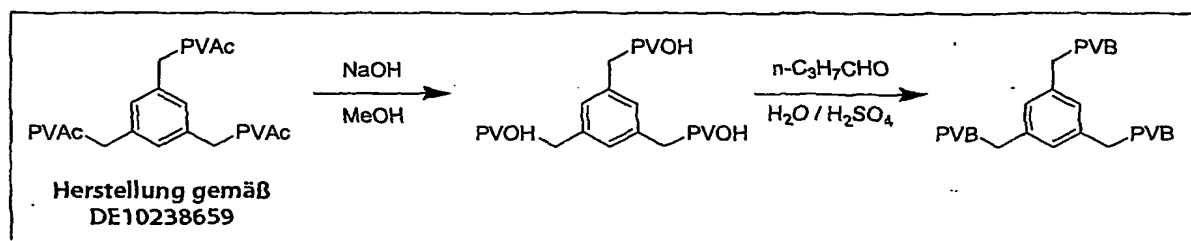
X¹ die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und

d die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben.

5

Ein erläuterndes, die Erfindung jedoch nicht einschränkendes Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkoholen und Polyvinylalkohol-Copolymeren, sowie Verfahren zur Modifikation von Polyvinylalkoholen und Polyvinylalkohol-Copolymeren ist:

10



worin:

PVAc für Polyvinylacetat und

PVOH für Polyvinylalkohol und

PVB für Polyvinylbutyral steht.

15

Die Verseifung des gemäß DE10238659 hergestellten Polyvinylacetates ($M_w = 64.000 \text{ g/mol}$), welches sich von dem Grundkörper 1,3,5-Trismethylbenzol ableitet, führt zu einem Polyvinylalkohol ($M_w = 32.000 \text{ g/mol}$, $T_g = 55^\circ\text{C}$, $T_m = 184^\circ\text{C}$), das sich aufgrund seines niedrigeren Schmelzpunktes (Vergleichsbeispiel: Linearer PVOH von Aldrich, Bestellnummer 189499, Batchnummer 07416KA: $T_g = 76^\circ\text{C}$, $T_m = 220^\circ\text{C}$) im Gegensatz zum PVOH des Vergleichsbeispiels aufschmelzen und besser verarbeiten läßt. Der Polyvinylalkohol, der sich von dem Grundkörper 1,3,5-Trismethylbenzol ableitet, kann durch Umsatz mit Butyraldehyd in das entsprechende Polyvinylbutyral überführt werden.

25

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyvinylalkohole und Polyvinylalkohol-Copolymere als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben u. Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- u. Treibstoff-beständigen Filmen, Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit, wasserlösliche Fasern oder Schwämme, Filme, Zementzusatz, Hydrogele zur

30

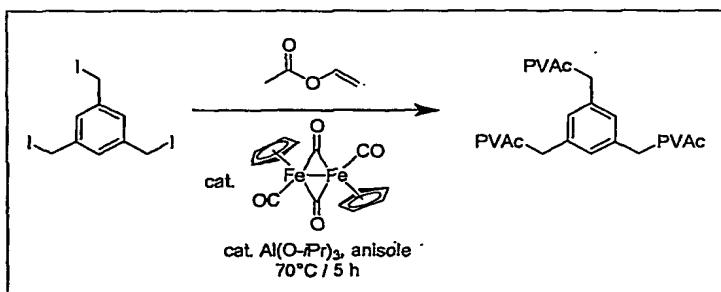
Behandlung von Wasser und als in der Schmelze verarbeitbarer Polyvinylalkohol.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale und Polyvinylacetal-Copolymere als Folien für die Herstellung von Verbundglasfolien, als Lackrohstoffe, als Komponente von Haftgrundmitteln, als Textilbeschichtungen, als Komponente für Klebstoffe und als abziehbare Beschichtungen.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molekularsieb absolutiert.

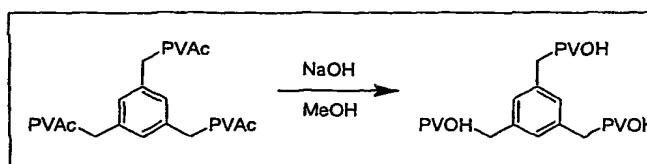
Beispiel 1: Herstellung eines Polyvinylacetat-Sternpolymers gemäß DE10238659



In einen ausgeheizten 1 l – Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Druckausgleich (Argon – Line) werden 2.6 g (7.5 mmol) Cyclopentadienyldicarbonyl-eisen(I)-dimer gegeben. Danach wird die Apparatur drei mal evakuiert und mit Argon belüftet. Durch Zugabe von 12 ml Anisol (wasserfrei & entgast) wird der Eisenkatalysator gelöst. Danach werden 276ml Vinylacetat (destilliert), 2.5 g (5 mmol) 1,3,5-Trisiodmethylbenzol in 82 ml Anisol (wasserfrei & entgast) und 30 ml Aluminiumtriisopropoxid in Anisol (7.5 mmol- $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ in-Anisol, $c = 0.25 \text{ mol/l}$) zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei 70°C erhitzt mit einem KPG-Rührer (150 UPM)-gerührt. Das Lösungsmittel-und-restliches-Vinylacetat wird im Vakuum bei 70°C entfernt. Das Reaktionsgemisch wird in 400 ml Aceton gelöst und zu 1.0 l n-Heptan zugegeben. Man läßt eine Stunde absitzen und dekantiert das überstehende n-Heptan ab. Das so erhaltene dunkelbraune Polymer

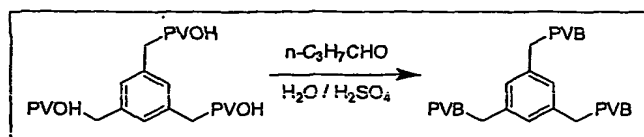
wird zwei Stunden im Vakuum getrocknet und erneut in 400 ml Aceton aufgenommen. Die dunkle Polymerlösung wird unter heftigem Rühren mit einem KPG-Rührer zu 1 l eines Eis / 2 M Salzsäure-Gemisches (0.5 kg Eis / 0.5 l 2M HCl) zugetropft. Das so erhaltene Polymer – Pulver wird abfiltriert, zwei mal mit je 125 ml Wasser neutral gewaschen und im Vakuum gefriergetrocknet. Das so erhaltene Polymer (Ausbeute: 105.4 g) ist farblos und enthält kein Anisol mehr. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.03 (s, 3H, arom. H), 4.85 (br., s, 3H, PVAc), 2.03 (m, 9H, PVAc), 1.83 – 1.45 (m, 6 H, PVAc). GPC: M_w = 64.000 g / mol, M_w/M_n = 1.8. DSC: T_g = 46°C.

Beispiel 2: Herstellung eine Polyvinylalkohol-Sternpolymers



In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min. eine Lösung von 50 g Polyvinylacetat-Sternpolymer (Beispiel 1) in 333 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min. gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DSMO}$): δ = 6.65 (s, arom. H), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC: T_g = 55°C, T_m = 184°C.

Beispiel 3: Herstellung eine Polyvinylbutyral-Sternpolymers

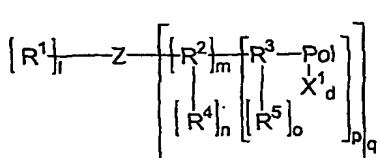


In einem 100 ml Rundkolben werden 1.7 g n-Butyraldehyd vorgelegt, hierzu wird eine auf 65°C erhitzte Lösung von 2.5 g Polyvinylalkohol-Sternpolymer (Beispiel 2) in 25 ml Wasser / 0.15 g konz. Schwefelsäure innerhalb von 2 min zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch 0.5 g konz. Schwefelsäure zugegeben und eine Stunde bei 55°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das Polymer wird in 25 ml warmem

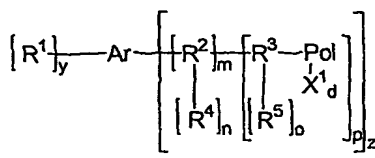
Methanol gelöst und die Lösung wird zu 100 ml Wasser gegeben. Das Polymer wird durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.2 g. ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 6.69 (aromat. H), 4.69, 4.63, 4.41, 3.81, 3.55, 3.31, 1.44 – 1.21 (PVOH & Alkylgruppen) ppm.

Patentansprüche

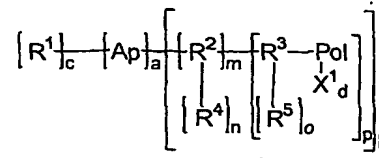
1. Polymere der Formeln I, II und III:



Formel I



Formel II



Formel III

worin

Pol für ein Polymer auf der Basis eines Polyvinylalkohols steht, und

Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist, und

 X^1 jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom ist, und R^1 gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und R^2 gleich oder verschieden ist und eine verbrückende $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiiierenden Einheit $[R^3 - X^1]$ oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und R^3 gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und R^4 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und R^5 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und

m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und

p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und

Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin,

Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und

5 y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.

Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, und

10 a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht,, und

b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und

c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht,

15 d gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das Pol für ein Copolymer auf der Basis von Polyvinylalkohol steht.

20 3. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das Pol für ein Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymer, Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymer, Polyvinylalkohol-Polyvinylchlorid-Copolymer oder Polyvinylalkohol-Polyacrylsäuremethylester-Copolymer sowie deren Gemische steht.

25 4. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das Z für ein Zentralatom ausgewählt aus der Gruppe Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und/oder Schwefel steht.

30 5. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und Fluor, Chlor, Brom oder Iod bedeutet.

35 6. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das Ar für Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, steht, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

7. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das
Ap für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl,
Cyclononyl, Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-
Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran,
5 Pyran, Dihydropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, alpha-Glucose
und/oder beta-Glucose steht.

8. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen oder Polyvinylacetal-
Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Polymer gemäß
10 Anspruch 1 bis 7 eingesetzt wird.

9. Polyvinylacetal oder Polyvinylacetal-Copolymer erhältlich durch Umsetzung
von mindestens einem Polymer gemäß Anspruch 1 bis 7.

10. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 7 als Schutzkolloid,
Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel,
Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben u. Emulsionen, wasserlöslichen
Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- u. Treibstoff-beständigen Filmen,
Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel
20 in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit,
wasserlösliche Fasern oder Schwämme, Filme, Zementzusatz, Hydrogele zur
Behandlung von Wasser, als in der Schmelze verarbeitbarer Polyvinylalkohol oder
zur Herstellung von Polyvinylacetal oder Polyvinylacetal-Copolymer.

25 11. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 9 als Folien für die Herstellung
von Verbundglasfolien, als Lackrohstoffe, als Komponente von Haftgrundmitteln, als
Textilbeschichtungen, als Komponente für Klebstoffe und als abziehbare
Beschichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F18/08 C08F16/06 C08F16/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2004/018532 A (DICKNER TIM ; SCHOTTEK JOERG (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SCHULT) 4 March 2004 (2004-03-04) page 25, lines 5-15; claims 1,5	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 061 (C-1160), 2 February 1994 (1994-02-02) -& JP 05 279414 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 26 October 1993 (1993-10-26) abstract	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 004 (C-1149), 6 January 1994 (1994-01-06) -& JP 05 247121 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 24 September 1993 (1993-09-24) abstract	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2005

Date of mailing of the international search report

26/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 51 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wirth, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010438

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004018532	A	04-03-2004	DE 10327511 A1 WO 2004018532 A1	13-01-2005 04-03-2004
JP 05279414	A	26-10-1993	NONE	
JP 05247121	A	24-09-1993	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010438

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F18/08 C08F16/06 C08F16/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/018532 A (DICKNER TIM ; SCHOTTEK JOERG (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SCHULT) 4. März 2004 (2004-03-04) Seite 25, Zeilen 5-15; Ansprüche 1,5	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 018, Nr. 061 (C-1160), 2. Februar 1994 (1994-02-02) -& JP 05 279414 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 26. Oktober 1993 (1993-10-26) Zusammenfassung	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 018, Nr. 004 (C-1149), 6. Januar 1994 (1994-01-06) -& JP 05 247121 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 24. September 1993 (1993-09-24) Zusammenfassung	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

-A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

-C* ~~Ein Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist~~

-D* ~~Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)~~

-O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

-P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

-T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

-X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

-Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

-Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Januar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wirth, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010438

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004018532 A	04-03-2004	DE 10327511 A1 WO 2004018532 A1	13-01-2005 04-03-2004
JP 05279414 A	26-10-1993	KEINE	
JP 05247121 A	24-09-1993	KEINE	